

10/031237

PCT/EP 00/05615

REC'D 25 JUL 2000

WFO

PCT

GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE

Service de la Propriété Intellectuelle

EJKW  
**Copie Officielle**

EP00/05615

Il est certifié par la présente que le document ci-annexé  
( 9 pages de description et 2 feuilles de dessin ) est conforme à l'original de la  
demande de brevet d'invention No 90 420  
déposée le 20 juillet 1999 auprès du Service de la Propriété Intellectuelle, à Luxembourg,  
par GLAVERBEL à Bruxelles (BE)  
pour : «Couche pyrolytique d'oxynitritre d'aluminium et vitrage comportant cette couche»

Luxembourg, le 14 juin 2000

Serge ALLEGREZZA

Conseiller de Gouvernement 1<sup>re</sup> classe

Le Chef de la Direction de la Propriété Industrielle  
et des Droits Intellectuels



PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



BL-4756

REC'D 25 JUL 2000

WIPO PCT

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet

En \_\_\_\_\_

Du \_\_\_\_\_

No. \_\_\_\_\_

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

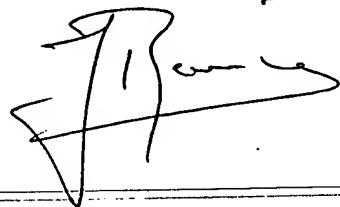
BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : **GLAVERBEL**  
Chaussée de La Hulpe, 166  
B-1170 BRUXELLES (Watermael-Boitsfort) / BE

pour : Couche pyrolytique d'oxynitrule d'aluminium et vitrage comportant  
cette couche.



Couche pyrolytique d'oxynitrule d'aluminium et vitrage  
comportant cette couche

L'invention est relative aux couches minces déposées sur un substrat transparent verrier pour en modifier les caractéristiques optiques. En particulier l'invention vise les couches minces interposées entre le substrat verrier et une autre couche mince fonctionnelle, notamment antisolaire ou basse-émissive.

Il est bien connu que la présence d'une couche basse-émissive ou antisolaire, présentant notamment les épaisseurs et indices les plus adéquats pour leur efficacité comme pour leur application industrielle, donne lieu à des colorations parasites, en particulier en réflexion. Ces colorations qui se manifestent sous forme d'irisations doivent impérativement être supprimées pour les usages habituels, et tout particulièrement pour les verres clairs où leur présence est très nuisible à l'apparence des ces vitrages comportant de tels verres.

Pour éviter ces phénomènes il est bien connu d'interposer entre la couche fonctionnelle et le substrat verrier, une "sous-couche" dont l'indice et l'épaisseur sont choisis pour atténuer ou pratiquement faire disparaître ces irisations. La théorie permet de déterminer de manière précise les valeurs appropriées pour ces paramètres. La pratique rencontre cependant quelques difficultés dans la mise en œuvre en raison des multiples contraintes techniques auxquelles la production industrielle doit répondre pour réaliser ces sous-couches de façon efficace et économique.

Si différentes solutions ont été proposées pour la réalisation de ces sous-couches, l'usage le plus répandu est celui de sous couches à base de silice.

Les techniques de dépôt les plus avantageuses du point de vue économique pour la formation de ces sous-couches, font appel à la pyrolyse, et plus particulièrement à la pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Dans ces techniques le dépôt de silice à partir de précurseurs gazeux, tels que les silanes, s'effectue habituellement en continu directement sur le ruban de verre alors que celui-ci vient d'être produit. Les conditions de température du verre permettent la réaction de pyrolyse des précurseurs qui sont conduits à son



11 200 000

contact. Le choix de procéder dans ces conditions implique cependant des contraintes liées aux particularités de l'ensemble dans lequel l'opération de dépôt vient s'intégrer.

Le dépôt des sous-couches dans les conditions qui viennent d'être rappelées, doit s'effectuer rapidement. Le ruban de verre à revêtir défile sous des buses qui conduisent les précurseurs à son contact. Le temps de contact gaz/verre, indépendamment des aménagements de l'installation, est nécessairement limité. Il faut donc utiliser des précurseurs très réactifs pour atteindre l'épaisseur de dépôt pendant ce temps très bref. Les précurseurs des couches de silice offrent une très grande réactivité dans les conditions de température qui sont celles du ruban de verre sortant du bain d'étain fondu.

Les techniques antérieures mettant en oeuvre des sous-couches à base de silice présentent cependant quelques inconvénients. En particulier, les précurseurs de silice conduisent à un encrassement rapide des installations.

Les buses de dépôt sont disposées à proximité immédiate du ruban de verre pour assurer un bon contact, et par suite un bon rendement de réaction. La distance séparant le ruban, de verre de la, ou des buses n'est généralement que de quelques mm. Dans ces conditions, les dépôts parasites de réactifs sur les structures avoisinant la buse, atteignent rapidement des dimensions qui nécessitent un nettoyage, faute de quoi, la présence de dépôts parasites entraîne des perturbations dans les écoulements des gaz, conduisant à des inhomogénéités sur la couche. Si l'encrassement se prolonge, le verre peut même frotter sur les concrétions formées, conduisant à des taches et des rayures inacceptables. Dans l'état actuel les nettoyages imposent l'interruption de la production à intervalles réguliers, ce qui contrarie d'autant plus le bon rendement de l'opération, que ces nettoyages sont plus fréquents.

La sous-couche doit par ailleurs présenter des propriétés, notamment d'indice de réfraction, bien contrôlées pour tenir compte des spécificités des couches dont elles corrigent les inconvénients rappelés précédemment. Les caractéristiques précises des couches à base de silice sont difficiles à maîtriser. Différentes propositions ont été faites pour atteindre un indice bien défini, sans avoir abouti à une technique parfaitement satisfaisante.

Pour les raisons indiquées ci-dessus, il est souhaité de pouvoir disposer de nouvelles sous-couches répondant mieux aux besoins de la pratique. C'est le but de l'invention de fournir de telles sous-couches. En particulier l'invention se propose de fournir des sous-couches dont la formation est bien contrôlable même lorsqu'on opère par CVD, sans que cette maîtrise ne soit préjudiciable à la rapidité de la réaction.



L'invention propose de disposer comme sous-couche sur un substrat verrier, une couche transparente à base d'oxynitrite d'aluminium déposée par une technique de pyrolyse en phase gazeuse. Par oxynitrite d'aluminium on désigne le produit à base d'aluminium d'azote et d'oxygène dans les proportions variables qui sont précisées dans la suite. L'analyse des couches au microscope électronique à balayage (MEB) ne fait apparaître aucun défaut d'homogénéité à des résolutions inférieures au dixième de micron. Pour les applications envisagées, la couche se présente donc comme constituée d'un composé parfaitement homogène, indépendamment de sa formule atomique de type  $\text{AlN}_x\text{O}_y$ , dans laquelle x et y peuvent varier de façon sensible comme indiqué plus loin.

L'utilisation de couches minces à base de nitrures d'aluminium à fait l'objet de nombreuses publications. Les principales applications de ce type de couches ont pour objet l'amélioration des propriétés de résistance à l'usure du substrat sur lequel elles sont déposées. Ces couches sont relativement épaisses et n'ont pas de caractéristiques optiques particulières.

D'autres couches à base de nitrures d'aluminium ont été proposées, appliquées à des vitrages, pour servir de protection à une couche fonctionnelle sous-jacente, principalement réfléchissante. Il s'agit par exemple de protéger une couche à base de TiN ou d'Ag de l'oxydation.

Il a été également proposé dans une technique de dépôt sous vide, d'utiliser une couche, notamment à base de nitride d'aluminium, sur le substrat verrier, pour protéger une couche de nitride de titane déposée ultérieurement. Dans ce cas la couche est d'une épaisseur très réduite, au maximum quelques nanomètres (EP-A 536607).

La littérature antérieure fait encore état de l'utilisation d'assemblages de couches réfléchissantes, particulièrement métalliques, associées à des couches absorbantes de nature variée, dont du nitride d'aluminium, le tout déposé sous vide, pour former des vitrages avec des propriétés antisolaires.

Les couches d'oxyde d'aluminium sont connues pour leurs propriétés de dureté mécanique et leur inertie chimique. Des études ont également été conduites pour former par pyrolyse gazeuse des couches minces pour lesquelles l'indice réfraction a été déterminé (Journal of Electronic Material vol.17; n°6,p 509-517). Les indices de réfraction des couches obtenues sont de 1,62 à 1,63. Ces indices sont inférieurs à ceux qui sont préférés pour produire l'atténuation recherchée selon l'invention, au moins lorsqu'une seule sous-couche est mise en oeuvre. La littérature propose aussi



17.00.00

l'exemple 2), et entraîné dans un courant d'azote à cette même température. La teneur du chlorure dans l'azote est fixé à 1 %, et le débit d'azote est de 5 litres normalisés par minute.

5 De l'ammoniac est mélangé, également à de l'azote comme gaz porteur. La proportion d'ammoniac utilisée est très supérieure à celle théoriquement nécessaire pour réagir avec le chlorure. Dans les exemples suivants, à l'exception de l'exemple 3, le débit d'ammoniac est réglé dans l'installation pilote à 0,5 litre normalisé (SL) par minute. Le débit d'azote porteur est de 20 litres normalisés par minute, sauf également pour l'exemple 10. Pour ce dernier, les débits respectifs sont de 15 SL d'azote et 5 SL d'ammoniac.

15 La teneur en eau est extrêmement faible. Dans les exemples 1 à 8, elle équivaut à un débit de 0,02 SL par minute, et pour l'exemple 9, de 0,13 SL.

15 Dans tous les exemples le temps de contact du gaz avec le verre chaud est de 5s.

Dans tous les exemples le temps de contact du gaz avec le verre chaud est de 5s.

Le tableau suivant indique pour chaque essai :

- la température du verre;  
- l'indice moyen,  $n_R$ , mesuré par réflectométrie;  
- l'épaisseur,  $e_R$ , déterminée par réflectométrie;  
- l'indice,  $n_e$ , déterminé par ellipsométrie pour la longueur d'onde de 550nm;  
- l'épaisseur,  $e_e$ , déterminée par ellipsométrie;  
- les pourcentages atomiques des constituants des couches.

N°	t C °	$n_R$	$e_R$ (nm)	$n_e$ 550nm	$e_e$ (nm)	Al(at%)	N(at%)	O(at%)
1	700	1,69	75	1,71	79,7	47	23	25
2	700	1,71	75	-	-	-	-	-
3	700	1,69	115	1,66	129,4			
4	730	1,76	75	1,76	76,8	48	28	18
5	680	1,68	67	1,69	68,1	46	22	30
6	650	1,67	67	-	-	46	17	35
7	600	-	-	-	-	-	-	-
8	700	1,71	88	1,71	80,5	48	26	22
9	700	-	14	-	-	47	17	32

Il faut d'abord remarquer que la couche produite sur le verre à 600°C ne permet pas une détermination adéquate de ses caractéristiques. Pour la production envisagée cette valeur de température, dans les conditions de l'essai, constitue la limite en dessous de laquelle il n'est pas possible d'avoir une couche acceptable. La couche est trop voilée compte tenu de la transparence requise.

En se reportant aux différentes températures mises en oeuvre, on constate, quelle que soit la méthode de mesure, que l'indice croît avec la température de pyrolyse. En réflectométrie il passe de 1,67 à 650°C, à 1,76 à 730°C; ou, en ellipsométrie, de 1,44 à 1,76 pour les mêmes températures. Les raisons de cette évolution ne sont pas complètement élucidées. On constate

AS

M 8306.00

cependant que ces différences suivent aussi des différences dans les proportions des éléments constitutifs, ce qui tend à montrer que les mécanismes réactionnels sont déplacés par l'accroissement de température.

5 Les analyses dont les résultats figurent aussi dans le tableau, montrent que la teneur en azote de la couche va croissant avec la température.

A l'inverse, si l'on accroît la teneur en eau, comme dans l'exemple 9, on favorise la présence d'oxygène dans la couche, et l'indice tend à diminuer.

10 La structure de la couche n'est pas parfaitement élucidée. La diffraction X montre la présence d'une structure d'apparence cristalline de AlN. L'étude microscopique des couches, comme indiqué précédemment, ne révèle aucun défaut d'homogénéité aux résolutions utilisées. Quoiqu'il en soit, l'important pour la mise en oeuvre de l'invention est de disposer, par le biais de la température, d'un moyen de réglage de l'indice de la sous-couche.

15 On constate aussi que la vitesse de dépôt augmente avec la température en passant par un maximum pour une température de l'ordre de 700°C. Dans l'ensemble, à l'exclusion des exemples 7 et 9, la vitesse de dépôt est d'un ordre de grandeur satisfaisant pour pouvoir réaliser les couches d'indice et d'épaisseur convenant à l'atténuation des irisations.

20 L'influence de la concentration d'ammoniac est abordée à l'exemple 3. Dans cet exemple l'excès très important de ce précurseur par rapport à celui d'aluminium, conduit principalement à un accroissement sensible de la vitesse de dépôt. La nature globale de la couche ne paraît pas modifiée, et l'indice de réfraction est pratiquement inchangé par rapport à celui du dépôt servant de référence réalisé à la même température avec les proportions de précurseurs.

25 Des vitrages selon l'invention, comportant une sous-couche d'oxynitrite d'aluminium et une couche antisolaire, ont également été produits. Dans ces essais la couche fonctionnelle est une couche d'étain contenant de l'antimoine. Ces couches sont du type de celles décrites dans les publications de brevet belge précitées.

30 Une première série d'essais compare les couches antisolaires formées directement sur le verre, et celles formées sur la sous-couche d'oxynitrite d'aluminium. Dans ces essais la sous-couche est déposée à 700°C dans les conditions de l'exemple 8 ci-dessus. Le dépôt de la couche d'étain dopée à l'antimoine est effectué immédiatement après la formation de la sous-couche, à une température de 600°C à l'aide des précurseurs  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{SbCl}_5$ . La réaction est conduite en présence de vapeur d'eau.

35 Pour obtenir des conditions parfaitement identiques pour le dépôt de la couche d'étain contenant l'antimoine, une moitié du verre est masquée pendant le dépôt de la sous-couche, et le verre est exposé dans sa totalité pendant la formation de la couche.

40 De manière surprenante on constate que les deux parties des couches d'étain contenant l'antimoine ne sont pas identiques. La partie de la couche déposée sur la sous-couche est plus épaisse que celle qui se forme directement sur le verre. En d'autres termes, la présence de la sous-couche semble faciliter le dépôt de la couche d'étain. Cette amélioration est de l'ordre

J.S

de 10%. A titre indicatif, un dépôt simultané sur une feuille de verre en partie revêtue d'une sous-couche d'oxynitrate d'aluminium conduit à des épaisseurs respectives de 250 et 286 nanomètres. En dehors de la variation d'épaisseur, les propriétés des deux couches d'étain contenant de l'antimoine sont identiques. En particulier, la présence de la sous-couche n'entraîne pas la formation de voile et atténue les irisations qui se manifestent sur la partie ne comportant que l'oxyde d'étain contenant l'antimoine.

Dans une deuxième série d'essais, différentes sous-couches ont été produites sur lesquelles une couche d'oxyde d'étain et d'antimoine est appliquée, toujours par pyrolyse gazeuse. La couche d'oxyde d'étain et d'antimoine est systématiquement de 350 nanomètres d'épaisseur. Les épaisseurs et indices des sous-couches sont indiqués, ainsi que les indices colorimétriques en réflexion selon le CIE pour chaque vitrage constitué. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	$n_e$	$e_e$ (nm)	a	b
10	1,71	75	-3,93	-0,93
11	1,70	80	-2,33	2,33
12	1,72	75	1,28	1,64
13	1,71	73	-7,78	3,85

Les résultats montrent que l'atténuation des réflexions parasites au moyen de la sous couche d'oxynitrate d'aluminium est convenablement assuré en choisissant l'épaisseur et l'indice de la sous-couche par le biais de la température de dépôt, mais aussi en modifiant les proportions des réactifs précurseurs. Une valeur communément admise comme acceptable pour l'atténuation répond à la condition  $(a^2+b^2)^{1/2} < 10$ . Cette condition est remplie pour tous les exemples figurant dans le tableau. On remarque cependant que cette condition, et donc l'atténuation, sont très sensibles aux caractéristiques de la couche.

Par ailleurs on a vérifié la bonne tenue à la corrosion et à l'abrasion des vitrages selon l'invention de même que leur bonne tenue dans les traitements de bombage et de trempe.

On dispose ainsi grâce à l'invention d'une alternative satisfaisante aux techniques antérieures pour la production de vitrages bas-émissifs/antisolaires qui ne présentent pas de phénomènes indésirables d'irisation en réflexion. En particulier grâce à l'invention, il est possible de contrôler avec précision les caractéristiques des sous-couches, et tout spécialement leur indice, par le choix notamment de la température de pyrolyse des précurseurs de cette sous-couche.

Enfin la mise en œuvre des couches selon l'invention n'est pas générée par les phénomènes d'enrassement reconnus dans les techniques antérieures. On dispose donc de moyens particulièrement avantageux d'un point de vue industriel pour la production des vitrages en question.



## REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant un substrat verrier revêtu d'une couche d'oxynitride d'aluminium, déposée par pyrolyse en phase gazeuse, et dont les caractéristiques d'épaisseur et d'indice sont choisies de manière à atténuer les couleurs en réflexion produites par une couche d'oxyde conférant au vitrage des propriétés basse-émissive et/ou antisolaire, couche qui est disposée sur la couche d'oxynitride d'aluminium.

2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel les éléments constitutifs de la couche d'oxynitride d'aluminium, sont respectivement dans les teneurs atomiques:

Al	de 40 à 50%
N	de 20 à 50%
O	de 10 à 60%

3. Vitrage selon la revendication 2, dans lequel les éléments constitutifs de la couche d'oxynitride d'aluminium, sont respectivement dans les teneurs atomiques:

Al	de 45 à 50%
N	de 22 à 30%
O	de 20 à 27%

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'indice de réfraction de la couche d'oxynitride d'aluminium, est compris entre 1,6 et 1,8.

5. Vitrage selon la revendication 4, dans lequel l'indice de réfraction de la couche d'oxynitride d'aluminium, est compris entre 1,65 et 1,75.

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la couche d'oxynitride d'aluminium, présente une épaisseur comprise entre 500 et 900 angströms.

7. Vitrage selon la revendication 6, dans lequel l'épaisseur de la couche d'oxynitride d'aluminium, présente une épaisseur comprise entre 650 et 850 angströms.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde conférant les propriétés basse-émissive et/ou antisolaire est une couche à base d'oxyde d'étain dopé.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde est une couche d'oxyde d'étain contenant de l'oxyde d'antimoine, le rapport atomique Sb/Sn étant compris entre 0,02 et 0,15

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde est une couche d'oxyde d'étain dopée au fluor.

11. Procédé de production d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxynitride d'aluminium, est formée par pyrolyse à partir de précurseurs gazeux comprenant du trichlorure d'aluminium ou du triméthyl-aluminium.



M 23.06.00

12. Procédé de production d'un vitrage selon la revendication 10, dans lequel les précurseurs gazeux comprennent aussi de l'ammoniac.

13. Procédé de production d'un vitrage selon l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel, lorsque le précurseur d'aluminium est le chlorure d'aluminium, les précurseurs contiennent encore de la vapeur d'eau.



M 23.06.90

Société dite GLAVERBEL

166, Chaussée de La Hulpe  
B 1170 - Bruxelles (Watermael-Boitsfort)  
Belgique

---

BREVET D'INVENTION  
ABRÉGÉ DESCRIPTIF

---

*NE*

**Couche pyrolytique d'oxynitrule d'aluminium et vitrage  
comportant cette couche**

---

Inventeurs: Philippe Legrand

L'invention est relative aux vitrages comportant des couches minces notamment pour leur conférer des propriétés antisolaire ou basse-émissive, et comportant aussi d'autres couches minces permettant de corriger les irisations induites par les premières.

Les vitrages selon l'invention comprennent un substrat verrier revêtu d'une couche d'oxynitrule d'aluminium, déposée par pyrolyse en phase gazeuse, et dont les caractéristiques d'épaisseur et d'indice sont choisies de manière à atténuer les couleurs en réflexion produites par la couche conférant au vitrage des propriétés basse-émissive et/ou antisolaire, couche qui est disposée sur la couche d'oxynitrule d'aluminium.

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**